# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00271

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

6. Januar 2000 (06.01.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04366

**A1** 

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Juni 1999 (23.06.99)

(30) Prioritätsdaten:

B01D 53/14

198 28 977.4

29. Juni 1998 (29.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSSMANN, Christoph [DE/DE]; Mainstrasse 6, D-67117 Limburgerhof (DE). HÄNZEL, Karl-Heinz [DE/DE]; Ziegeleistrasse 7, D-67489 Kirrweiler (DE). KOLASSA, Dieter [DE/DE]; Hardenburgstrasse 2, D-67117 Limburgerhof (DE). AS-PRION, Norbert [DE/DE]; Windeckstrasse 6, D-68163 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, Fl, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING ACID GAS COMPONENTS FROM GASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG SAURER GASBESTANDTEILE AUS GASEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method for removing acid gas components from gases, the components being from the group consisting of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> and mercaptans, wherein a crude gas rich in acid gas components is brought into contact with an absorbing agent in an absorption step, whereby a pure gas poor in acid gas components and an absorbing agent charged with acid gas components is obtained, wherein a mixture is used as absorbing agent, containing: a) 0.1 to 50 % by weight of one or several unsubstituted and/or once or several times OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl and/or C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-hydroxyalkyl carbon substituted mono— or bicyclic nitrogen heterocycles with 5 to 14 ring atoms and 1 or 2 heterocyclically bonded nitrogen atoms per ring as constituents A; b) 1 to 60 % by weight of a mono or polyvalent alcohol as constituent B; c) 0 to 60 % by weight of an aliphatic aminoalcohol as constituent C; d) 0 to 98.9 % by weight of water as constituent D; e) 0 to 35 % by weight of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as constituent E, wherein the sum of constituents A, B, C, D and E equals 100 % by weight.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> und Mercaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, wobei als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend a) 0,1 bis 50 Gew.—% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>–Alkyl und/oder C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>–Hydroxyalkyl ein– oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono– oder bicyclischer Stickstoff–Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A, b) 1 bis 60 Gew.—% eines ein– und/oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B, c) 0 bis 60 Gew.—% eines aliphatischen Aminoalkohols als Komponente C, d) 0 bis 98,9 Gew.—% Wasser als Komponente D, e) 0 bis 35 Gew.—% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Komponente E, wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.—% ergibt, eingesetzt wird.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TĐ	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
$\mathbf{BG}$	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen

10

15

20

25

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus Gasen mit einem Absorptionsmittel, das Absorptionsmittel selbst sowie seine Verwendung.

Es ist bekannt, unerwünschte saure Gasbestandteile, wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S oder COS, aus diese Bestandteile enthaltenden Gasen durch Gaswäsche mit wäßrigen oder nichtwäßrigen Gemischen organischer Lösungsmittel als Absorptionsmittel zu entfernen. Dabei kommen sowohl physikalische als auch chemische Lösungsmittel physikalische Lösungsmittel sind beispielsweise Einsatz. Bekannte Cyclotetramethylensulfon, N-Methylpyrrolidon und N-alkylierte Piperidone. Bei den chemischen Lösungsmitteln haben sich insbesondere die wäßrigen Lösungen von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen bzw. Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropanolamin (DIPA) und Methyldiethanolamin (MDEA) technisch bewährt. Amine wirken als wobei in Gegenwart von Wasser mit CO<sub>2</sub> die entsprechenden Basen, Ammoniumcarbonate oder -hydrogencarbonate und mit H<sub>2</sub>S die entsprechenden Ammoniumsulfide oder -hydrogensulfide gebildet werden. Primäre und sekundäre Amine können ferner mit CO<sub>2</sub> unter Bildung von Carbamaten reagieren.

30

Um die Absorptionsgeschwindigkeit der Lösungsmittelgemische für CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und COS zu steigern, werden die genannten aliphatischen Amine bzw. Alkanolamine mit bestimmten gesättigten Stickstoffheterocyclen wie Piperazin oder Morpholin eingesetzt. In DE-A 25 51 717 ist ein Verfahren zur Entfernung von CO<sub>2</sub> und/oder

H<sub>2</sub>S und gegebenenfalls COS aus Gasen durch eine Wäsche mit Absorptionsmitteln, welche Piperazin und aliphatische Alkanolamine in wäßriger Lösung enthalten, beschrieben. Gemäß den Angaben in dieser Schrift wirkt Piperazin als Beschleunigersubstanz für die Absorption. Daher wird Piperazin gemäß dieser Lehre bevorzugt in katalytischen Mengen als Absorptionsbeschleuniger in wäßriger Lösung zusammen mit an sich bekannten physikalischen oder chemischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen eingesetzt. Die genannte Schrift offenbart auch die Verwendung von Piperazin in Mischung mit physikalischen Lösungsmitteln, wie Methanol, N-Methylpyrrolidon und Polyethylenglykoldimethylether, wobei wegen der Carbamatbildung des Piperazins nur weitgehend verdünnte wäßrige Lösungen eingesetzt werden können. Piperazin wird daher vorzugsweise in wäßriger Lösung Lösungsmitteln, bevorzugt mit tertiären aliphatischen mit chemischen Alkanolaminen, eingesetzt.

- Die bekannten Lösungsmittelgemische besitzen den Nachteil, daß Piperazin in diesen Gemischen vorrangig die Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> beeinflußt, die Löslichkeit von Piperazin in wäßrigen Lösungen aliphatischer Alkanolamine, wie MDEA, aber begrenzt ist.
- Aufgabe der Erfindung ist es, ein flüssiges Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen bereitzustellen, das neben einer hohen Absorptionsgeschwindigkeit eine hohe Kapazität für saure Gasbestandteile aufweist.
  - Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> und Merkaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend

5

10

25

10

- a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,
- b) 1 bis 60 Gew.-% eines ein- und/oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B,
- c) 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins als Komponente C,
- d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,
- e) 0 bis 35 Gew.-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Komponente E,

wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt,

eingesetzt wird.

20

Gelöst wird die Aufgabe ferner durch ein flüssiges Absorptionsmittel der oben angegebenen Zusammensetzung.

Gase, welche die genannten sauren Gasbestandteile enthalten, sind beispielsweise Erdgase, Synthesegase, Koksofengase, Kohlevergasungsgase und Kreisgase bei der 25 Ethylenoxid-Herstellung. Diese Gase enthalten neben einem oder mehreren der genannten sauren Gasbestandteile weitere inerte Gasbestandteile, die von dem flüssigen Absorptionsmittel nicht in nennenswertem Maße absorbiert werden. bevorzugt  $C_1-C_4$ leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, Beispiele sind Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan, ferner 30

-4-

Wasserstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich unter anderem zur Reinigung dieser Gase durch Entfernung der sauren Gasbestandteile. Die zu reinigenden Gase können CO<sub>2</sub> bevorzugt in Mengen bis zu 75 Vol.-% und H<sub>2</sub>S, bevorzugt in Mengen bis zu 50 Vol.-% enthalten. Darüber hinaus können die zu reinigenden Gase COS, bevorzugt in Mengen bis zu 5 Vol.-%, CS<sub>2</sub>, bevorzugt in Mengen bis zu 1 Vol.-% und Mercaptane, bevorzugt Alkylmerkaptane, insbesondere Methylmercaptan, bevorzugt in Mengen bis zu 1 Vol.-% enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Entfernung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S geeignet.

10

15

20

25

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält als Komponente A 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Bicyclische Heterocyclen sind solche, die zwei anellierte Ringe oder zwei über eine Einfachbindung gebundene Ringe aufweisen. Bevorzugt sind diese über Kohlenstoffatome gebunden. Die Ringe können weitere Heteroatome, beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel, aufweisen. Beispiele sind Pyrrolidin, Pyrazolidin, Imidazolidin, Piperidin, Piperazin, Hexahydropyrimidin, Azepan, Diazepan, Oktahydroindol, Oktahydrobenzimidazol, Oktahydropurin, Dekahydrochinolin, Dekahydroisochinolin, Dekahydrochinazolin, Dekahydropteridin, 2-[2-Pyrrolidyl]-pyrrolidin. Dekahydrochinoxalin, Imidazolidyl]-imidazolidin, 3-[3-Pyrrolidyl]-piperidin, 2-[3-Pyrrolidyl]-piperazin, 3-[3-Piperidyl]-piperidin, 3-[2-Piperazinyl]-piperidin und 2-[2-Piperazinyl]-piperazin. Die genannten Heterocyclen können mit OH, Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl ein oder mehrfach substituiert sein.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes und/oder ein oder mehrere mit OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-

Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituiertes Piperazin. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes Piperazin.

Das flüssige Absorptionsmittel enthält als Komponente B 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-% eines ein- oder 5 mehrwertigen Alkohols. Ein- oder mehrwertige Alkohole im Sinne der Erfindung sind nur solche, die neben einer bzw. mehrerer alkoholischer Hydroxylgruppen keine Aminogruppen aufweisen. Alkanolamine gelten somit nicht als ein- oder mehrwertige Alkohole. Geeignete einwertige Alkohole sind beispielsweise C1 bis C<sub>5</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole und Pentanole, bevorzugt 10 Methanol. Methanol ist besonders für ein Tieftemperaturverfahren (Absorption bei bis zu -70°C) geeignet. Geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise C2-C8-Alkandiole,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkantriole,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkantetraole,  $C_5$ - $C_{16}$ -Alkanpentaole,  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkantriole,  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkanpentaole,  $C_6$ - $C_{10}$ - $C_{10$ beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, C<sub>20</sub>-Alkanhexaole, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentandiole, Butandiole, Butantriole, 15 Pentaerythritol, sowie oligomere Ether mehrwertiger Alkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, bevorzugt Diethylenglykol, oder Diglycerin und Triglycerin, ferner Zuckeralkohole.

Bevorzugte mehrwertige Alkohole weisen einen Siedepunkt von > 180°C auf. Bevorzugte mehrwertige Alkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, 1,2,4-Butantriol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,2-Pentandiol und 1,5-Pentandiol.

25

Von den ein- und mehrwertigen Alkoholen sind die mehrwertigen Alkohole generell bevorzugt, insbesondere bevorzugt sind Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan. Speziell bevorzugt ist Glycerin.

30 Das flüssige Absorptionsmittel enthält 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Al-

kanolamins als Komponente C. Geeignete aliphatische Alkanolamine sind beispielsweise die üblicherweise als chemische Lösungsmittel für saure Gasbestandteile eingesetzten aliphatischen Alkanolamine wie Diisopropanolamin (DIPA), Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Methyldiethanolamin (MDEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Aminodiglykol (ADG) und 3-Diethylamino-1,2-propandiol (DEAPD). Bevorzugt ist MDEA.

Als Komponente D enthält das flüssige Absorptionsmittel 0 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Wasser.

Darüberhinaus kann als weiteres chemisches Absorptionsmittel  $K_2CO_3$  als Komponente E enthalten sein, bevorzugt in Mengen bis zu 35 Gew.-%.

Das flüssige Absorptionsmittel kann weitere übliche Komponenten wie Entschäumer, Korrosionsinhibitoren und Flockungshilfsmittel, bevorzugt in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% enthalten.

In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel die Komponenten A, B und D und nicht die Komponente C und E. In diesem Fall besteht
das flüssige Absorptionsmittel bevorzugt nur aus den Komponenten A, B und D.

In einer speziell bevorzugten Variante dieser Ausführungsform besteht das flüssige Absorptionsmittel aus 15 bis 30 Gew.-% Piperazin, 3 bis 35 Gew.-% Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol oder Trimethylolpropan und 35 bis 72 Gew.-% Wasser.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel die Komponenten A, B, C und D und nicht die Komponente E. In einer speziell bevorzugten Variante dieser Ausführungsform besteht das flüssige Absorptionsmittel

25

aus 8 bis 20 Gew.-% Piperazin, 3 bis 35 Gew.-% Glycerin, 20 bis 50 Gew.-% MDEA und 30 bis 69 Gew.-% Wasser.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln eine Reihe von Vorteilen auf.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist bei Verwendung der Komponente A Beladbarkeit deutlich höhere Komponente C eine anstelle der (Gleichgewichtsbeladung) mit CO2 auf. Unter Beladbarkeit wird die Aufnahmefähigkeit des Absorptionsmittels für den betreffenden sauren Gasbestandteil (hier CO<sub>2</sub>) verstanden. Diese ist um so größer, je mehr der Komponente A anstelle der Komponente C das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält. Bei vergleichbarem Gesamtamingehalt ist auch die Beladbarkeit des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit H<sub>2</sub>S deutlich höher als in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik.

Zusätzlich zu der löslichkeitsvermittelnden Wirkung des aliphatischen Alkanolamins tritt die löslichkeitsvermittelnde Wirkung des ein- oder mehrwertigen Alkohols (Komponente B) für die Komponente A. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit der Komponente A in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel in Gegenwart eines ein- oder mehrwertigen Alkohols im allgemeinen deutlich höher ist als die Löslichkeit der Komponente A in Gegenwart eines aliphatischen Amins ohne Verwendung der genannten Alkohole in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik. Dadurch können die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel die Komponente A in hohen Konzentrationen enthalten, wodurch eine hohe Beladbarkeit mit CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S bedingt wird. Weiterhin ist die Löslichkeit des Carbamats der Komponente A in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel deutlich höher als in einem System, das die Komponente C und Wasser, nicht aber die Komponente B als weitere Komponenten enthält. Dadurch werden Probleme durch Fällung von Carbamaten bei hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen vermieden.

10

15

20

25

Das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel weist ferner eine deutlich höhere Absorptionsgeschwindigkeit für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S auf. Die Absorptionsgeschwindigkeit für CO<sub>2</sub> ist bei konstantem molarem Gesamtamingehalt um so höher, je mehr Komponente A und je weniger Komponente C das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel enthält. In den erfindungsgemäßen Absorptionsmitteln können besonders hohe Gehalte an der Komponente A realisiert werden. Beispielsweise ist in einem Absorptionsmittel, das Piperazin in einem Gemisch aus Glycerin/Wasser gegenüber enthält, die Absorptionsgeschwindigkeit für CO<sub>2</sub> Absorptionsmittel, das bei gleichem molarem Gesamtamingehalt MDEA an Stelle von Piperazin enthält, um bis zu einen Faktor 90 erhöht. Bei vergleichbarem Gesamtamingehalt ist auch die Absorptionsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit H<sub>2</sub>S deutlich höher als in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik.

15

20

25

30

10

Das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel weist ferner den Vorteil auf, das die Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> im wesentlichen linear mit dem Gehalt an Komponente A ansteigt, die Absorptionsgeschwindigkeit für H<sub>2</sub>S für einen bestimmten Gehalt an Komponente A jedoch ein deutliches Maximum aufweisen kann. Bei Erreichen dieses Maximums kann die Absorptionsgeschwindigkeit für H<sub>2</sub>S über der Absorptionsgeschwindigkeit für CO<sub>2</sub> liegen, während sie für niedrigere und höhere Piperazingehalte unterhalb der Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> liegen kann. Dadurch ist es möglich, durch Wahl des Gehaltes an Komponente A die Selektivität des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels für die Absorption von CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S zu beeinflussen.

Weitere Vorteile sind die verringerte Neigung zur Schaumbildung, die verringerte Korrosivität, die verringerte Flüchtigkeit von Piperazin und Wasser, die Erniedrigung des Gefrier- und Stockpunktes sowie des Trübungspunktes der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel.

15

20

25

30

Das an sauren Gasbestandteilen reiche Rohgas wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden. An sauren Gasbestandteilen reiche Rohgase sind beispielsweise die vorstehend genannten Gase, welche einen oder mehrere der sauren Gasbestandteile in den angegebenen Grenzen enthalten können. Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-Verfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper-, Pakungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Pakungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im allgemeinen von 40 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 40 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im Absorptionsschritt im allgemeinen von 1 bis 120 bar, bevorzugt von 10 bis 100 bar. Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck und der H<sub>2</sub>S-Partialdruck richten sich nach der Zusammensetzung der Gasmischung, betragen aber vorzugweise bis zu 30 bar für CO<sub>2</sub> und bis zu 20 bar für H<sub>2</sub>S. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d.h. an diesen Bestandteilen abgereichertes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Absorptionsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Berührung gebracht wird. Dies kann beispielsweise in der Weise geschehen, daß an unterschiedlichen Stellen des Absorbers ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt wird, wobei vorzugsweise die Temperatur des zugeführten Absorptionsmittels in

20

25

aufeinanderfolgenden Teilschritten vom Boden zum Kopf der Kolonne abnimmt.

Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird ganz allgemein die Beladung des Absorptionsmittels verringert. Das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

10 Im allgemeinen beinhaltet der Regenerationsschritt die Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschrittes herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventil geschehen. Statt oder in Ergänzung eines Drosselventils kann eine Entspannungsturbine eingesetzt 15 werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden oder die Flüssigkeitspumpe des Lösungsmittelkreislaufes angetrieben werden kann.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z. B. einem senkrecht oder waagerecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird im Regenerationschritt eine Strippung 30 durchgeführt, wobei aus dem Absorptionsmittel weitere saure Gasbestandteile freigesetzt werden. Die Strippung kann in einer mit Füllkörpern oder Packungen ausgestatteten Desorptionskolonne, in dem das Strippungsmittel dem Absorptionsmittel entgegenströmt (Stripper), durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C, wobei mit heißem Gas oder Wasserdampf, bevorzugt mit Wasserdampf, gestrippt wird.

Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß wegen der höheren Absorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit der sauren Gasbestandteile in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel, insbesondere von  $CO_2$ , Absorptions- bzw. Desorptionskolonnen wesentlich geringerer Bauhöhe eingesetzt werden können. Wegen der höheren Beladbarkeit und der geringeren Restbeladung des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit den sauren Gasbestandteilen, insbesondere mit  $CO_2$ , können die Umlaufmengen des eingesetzten Absorptionsmittels verringert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Regenerationsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt, wobei das nach (zeitlich) aufeinanderfolgenden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist. Beispielsweise kann aus dem beladenen Absorptionsmittel in einer Entspannungskolonne ein erster Teil der sauren Gasbestandteile freigesetzt werden und anschließend gestrippt werden, wobei weitere saure Gasbestandteile freigesetzt werden und das Absorptionsmittel weitgehend regeneriert wird. Es kann auch schrittweise in mehreren (hintereinander geschalteten) Entspannungskolonnen, oder in mehreren Entspannungskolonnen und zusätzlich in einem Stripper, regeneriert werden. Bei Verwendung mehrerer einer Vorund einer Hauptbeispielsweise Entspannungskolonnen, ersten Entspannungskolonne (Vorententspannungskolonne, werden in der spannungskolonne) vorzugsweise Inertgase und in den nachfolgenden Kolonnen saure Gasbestandteile freigesetzt.

5

10

15

20

25

Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf (ohne Strippung) durchgeführt werden, wobei das beladene Absorptionsmittel über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Die zuletzt beschriebene Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet sich insbesondere für Gase, die hohe Partialdrucke der auszuwaschenden sauren Gasbestandteile aufweisen und wenn an die Reinheit des gewaschenen Gases (Reingas) nur geringe Anforderungen gestellt werden.

10

15

20

25

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptionsschrittes eingesetzten Teilströme des Absorptionsmittels nach aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerierungsschrittes erhalten und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt, bei dem das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas nacheinander mit einem ersten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach teilweiser Regenerierung in einer Entspannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach der Strippung erhalten wird, in Berührung gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne und einer anschließenden Strippung durchgeführt werden, wobei der Teilstrom für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonne und der Teilstrom des Absorptionsmittels für die Feinwäsche von der Strippung stammt.

30 Im folgenden wird die Erfindung anhand von in der Zeichnung dargestellten

Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Es zeigen:

Figur 1: eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

5

Figur 2: relative CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsbeladungen, die erfindungsgemäß relativ zu einem Vergleichsbeispiel erhalten werden;

Figur 3: relative Stoffübergangsgeschwindigkeiten von CO<sub>2</sub>, die erfindungsgemäß relativ zu einem Vergleichsbeispiel erhalten werden;

Figur 4: H<sub>2</sub>S-Gleichgewichtsbeladungen, die erfindungsgemäß und gemäß Vergleichsbeispielen erhalten werden;

- Figur 5: Absorptionsverhalten von CO<sub>2</sub>, das erfindungsgemäß und gemäß einem Vergleichsbeispiel erhalten wird;
- Figur 6: die erfindungsgemäß erhaltenen Stoffübergangsgeschwindigkeiten von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S, und
  - Figur 7: Löslichkeitskurven von Piperazin, die erfindungsgemäß und gemäß einem Vergleichsbeispiel gefunden werden.
- Figur 1 ist eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Über eine Zuleitung 1 wird an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in einem im ganzen als 3 bezeichneten Absorber mit dem regenerierten Absorptionsmittel, das über die Absorptionsmittelleitung 5 zugeführt wird, in Kontakt gebracht. Dabei wird über eine Abgasleitung 7 ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas gewonnen. Über eine Absorptions-

10

15

mittelleitung 9 und ein Drosselventil 11 wird das mit sauren Gasbestandteilen beladene Absorptionsmittel einer im ganzen mit 13 bezeichneten Desorptionskolonne
(Entspannungkolonne oder Stripper) zugeleitet, in der das Absorptionsmittel unter
Freisetzung saurer Gasbestandteile, welche die Desorptionskolonne über die
Abgasleitung 15 verlassen, regeneriert wird. Das regenerierte Absorptionsmittel
wird anschließend mittels einer Pumpe 17 über einen Wärmetauscher 19 der Absorptionskolonne wieder zugeführt.

Figur 2 zeigt die relative CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsbeladung (CO<sub>2</sub> - G) in % eines Absorptionsmittels, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus 60 Gew.-% Glycerin und Wasser enthält, im Verhältnis zur CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsbeladung eines Vergleichs-Absorptionsmittels, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser enthält, in Abhängigkkeit des Piperazingehaltes (P) in Gew.-%. Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung wurden 100 ml Absorptionsmittel in einer thermostatisierten Frittenflasche (250 ml) bei 70°C und 1 bar mit einem Gasvolumenstrom von 10 Normalliter pro Stunde (Nl/h) mit Wasserdampf vorgesättigtem CO<sub>2</sub> über einen Zeitraum von 6 Stunden begast. Anschließend wurde die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung analytisch bestimmt und daraus die Gleichgewichtsbeladung in Normalliter Gas pro kg Absorptionsmittel (Nl/kg) berechnet.

20

25

30

Oberhalb eines Piperazingehaltes von ca. 10 Gew.-% weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine deutlich höhere Beladbarkeit mit CO<sub>2</sub> auf.

Figur 3 zeigt die relative Stoffübergangsgeschwindigkeit (S) in % von CO<sub>2</sub> in den obenstehend (Figur 2) definierten Absorptionsmitteln in Abhängigkeit vom Piperazingehalt (P). Die Stoffübergangsgeschwindigkeit wurde in einer Laminarstrahlkammer mit wasserdampfgesättigtem Sauergas bei P<sub>gesamt</sub>=1 bar, T = 70°C, Strahldurchmesser = 0,94 mm, Strahllänge = 1 bis 8 cm, Volumenstrom des Absorptionsmittels = 1,8 ml/s bestimmt und wird in Gasvolumen in Normalkubikmeter pro Oberfläche des Absorptionsmittels, Druck und Zeit ermittelt

10

15

20

25

 $[Nm^3/(m^2 x bar x h)].$ 

Oberhalb eines Piperazingehaltes von ca. 10 Gew.-% weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine deutlich höhere Stoffübergangsgeschwindigkeit für  $CO_2$  auf.

Figur 4 zeigt die H<sub>2</sub>S-Gleichgewichtsbeladung (H<sub>2</sub>S – G) in % eines Absorptionsmittels, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus Glycerin und 60 Gew.-% Wasser enthält (erfindungsgemäß, Dreiecke), im Vergleich zur H<sub>2</sub>S-Gleichgewichtsbeladung eines Absorptionsmittels, das 40 Gew.-% MDEA in Wasser (Vergleichsbeispiel A, Kreis) bzw. 37 Gew.-% MDEA und 3 Gew.-% Piperazin in Wasser (Vergleichsbeispiel B, Quadrat) enthält, aufgetragen gegen den Gesamtamingehalt (A) in Gew.-%. Die H<sub>2</sub>S-Gleichgewichtsbeladung wurde analog derjenigen von CO<sub>2</sub> bestimmt. Um eine vergleichbare Gleichgewichtsbeladung zu erzielen, ist erfindungsgemäß ein deutlich geringerer Gesamtamingehalt erforderlich.

Figur 5 zeigt das Absorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> in einem Absorptionsmittels bestehend aus 9,3 Gew.-% Piperazin, 9,3 Gew.-% Glycerin und 81,4 Gew.-% Wasser (erfindungsgemäß) im Vergleich zu einem Absorptionsmittel mit identischer Gleichgewichtsbeladung, bestehend aus 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser (Vergleichsbeispiel).

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt: in einer thermostatisierten Frittenflasche (250 ml) wurden 100 ml Absorptionsmittel bei 1 bar und 70°C während der Absorptionsphase mit 30 Nl/h eines wasserdampfgesättigten Gasgemisches aus 20 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 80 Vol-% N<sub>2</sub> (Rohgas) begast. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration des im Anschluß an die Begasung getrockneten Gasstroms (Restgas) wurde mittels eines URAS-CO<sub>2</sub>-Analysators online ermittelt.

30 Dargestellt ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration (CO<sub>2</sub>-K) des Restgases in Vol.-% in Ab-

hängigkeit von der Begasungszeit in sec. Die Lösung ist gesättigt und somit die Gleichgewichtsbeladung erreicht, wenn die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Restgases gleich der CO<sub>2</sub>-Konzentration des Rohgases ist, das heißt 20 Vol.-% beträgt. Die Gleichgewichtsbeladung wird beim erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bereits nach 1800 sec, bei dem Vergleichs-Absorptionsmittel aber erst nach 3200 sec erreicht.

Figur 6 zeigt schematisch die Stoffübergangsgeschwindigkeit (SG) in Nm³/(m² bar h) von CO<sub>2</sub> (gestrichelte Linie) und H<sub>2</sub>S (durchgezogene Linie) in einem Absorptionsmittel, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus Glycerin und 60 Gew.-% Wasser enthält, in Abhängigkeit vom Piperazingehalt (P) in Gew.-%. Die Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S wurde wie obenstehend für CO<sub>2</sub> beschrieben gemessen.

15

10

5

Die Stoffübergangsgeschwindigkeit von  $H_2S$  weist in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel ein deutliches Maximum auf, die in diesem Bereich die Stoffübergangsgeschwindigkeit von  $CO_2$  überschritten wird.

Figur 7 zeigt den Temperatur (T) in °C/Konzentrations-Verlauf [Piperazingehalt (P) in Gew.-%] der Piperazinlöslichkeit in einer wäßrigen Lösung, die 30 Gew.-% Lösungsvermittler enthält. Erfindungsgemäß wird als Lösungsvermittler Glycerin eingesetzt (Rechtecke), gemäß Vergleichsbeispiel wird als Lösungsvermittler MDEA eingesetzt (Rauten).

25

30

Die Piperazinlöslichkeit wurde in Anlehnung an die ASTM-Methode D 2386-67 (entspricht DIN 51421) ermittelt, indem die entsprechende Lösung unter Rühren mit einem geringen Temperaturgradienten abgekühlt wurde. Die Löslichkeitstemperatur wurde durch Beobachten des ersten Kristall-Ausfalls, erkennbar an der Trübung der Lösung, ermittelt.

. 17 -

Man erkennt, daß im erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bei gleicher Piperazin-Konzentration die Löslichkeitstemperatur um mehr als 10°C unterhalb derjenigen des Vergleichsbeispiels liegt.

25

## Patentansprüche

- Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> und Merkaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend
  - a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,
- b) 1 bis 60 Gew.-% eines ein- und/oder mehrwertigen Alkohols als Kom-20 ponente B,
  - c) 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Aminoalkohols als Komponente C,
  - d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,

d) 0 bis 35 Gew.-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Komponente E,

wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt, eingesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorb-

tionsmittel als Komponente A unsubstituiertes und/oder mit OH,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl und/oder  $C_1$ - $C_3$ -Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoffatom substituiertes Piperazin enthält.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes Piperazin enthält.
- 4. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Absorptionsmittel einen mehrwertigen Alkohol enthält.
  - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol oder Trimethylolpropan enthalten sind.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel aus den Komponenten A, B und D besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das
   Absorptionsmittel aus den Komponenten A, B, C und D besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Absorptionsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt wird, wobei das die sauren Gasbestandteilen enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Berührung gebracht wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Regenerationsschritt durchgeführt wird, in dem die sauren Gasbestandteile aus dem beladenen Absorptionsmittel freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird.

PCT/EP99/04366

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das regenerierte Absorptionsmittel anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt wird.

- 20 -

5

- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Regenerationsschritt eine Strippung durchgeführt wird.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Regenerationsschritt in mehreren zeitlich aufeinanderfolgenden Teil-10 schritten durchgeführt wird, wobei das nach zeitlich aufeinanderfolgenden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptionsschrittes die eingesetzten Teilströme nach aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerierungsschrittes erhalten werden und eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweisen.

#### 20 14. Absorptionsmittel, enthaltend

- 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit a) OH, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,
- 1 bis 60 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols als Komponente b) В,

30

25

0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins als Komponente C, c)

- d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,
- e) 0 bis 35 Gew.-%  $K_2CO_3$  als Komponente E,

wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt.

15. Verwendung eines Absorptionsmittels, wie es in Anspruch 14 definiert ist, zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen.

FIG.1

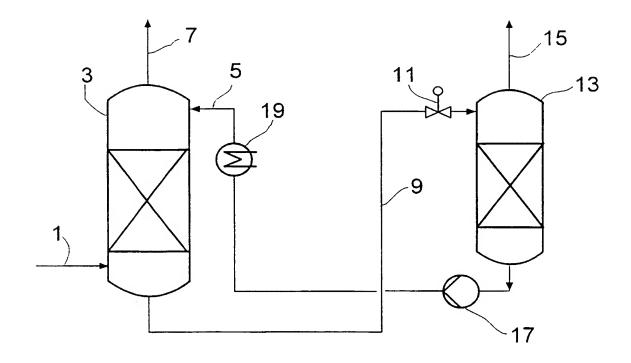


FIG.2

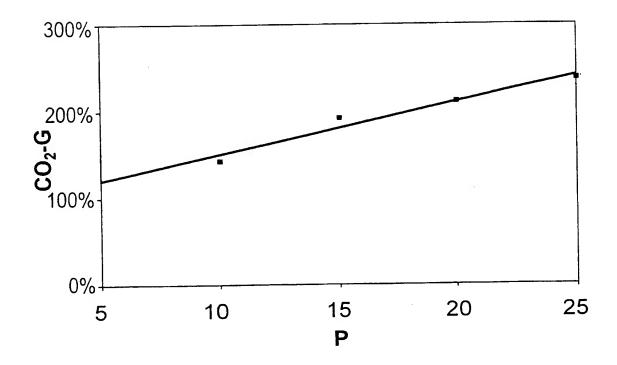


FIG.3

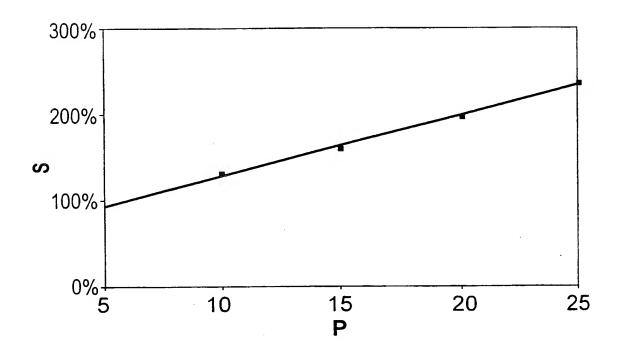


FIG.4

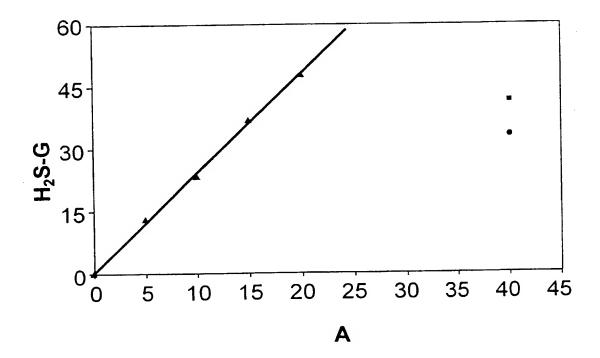


FIG.5

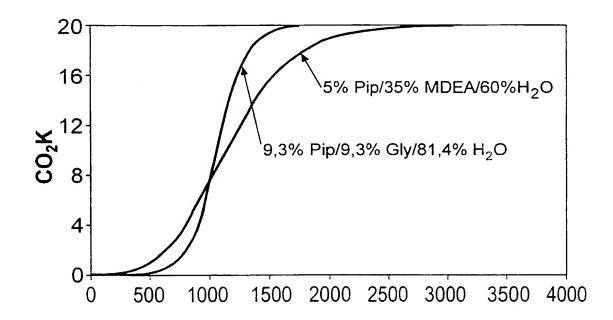


FIG.6

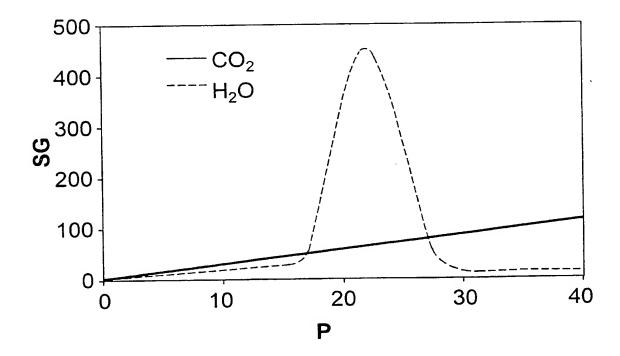
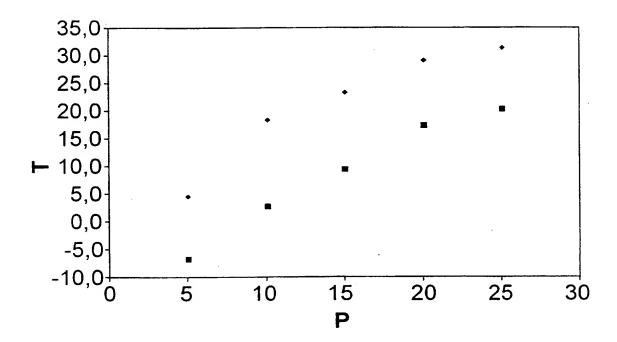


FIG.7



In' ational Application No PCT/EP 99/04366

Α. (	CLA	SSIFIC	ATIO	N OF	SUB	JECT	MAT	TER
	$\mathbf{c}$	7	R01	D53	₹/14	4		

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
χ	DE 28 04 418 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 17 August 1978 (1978-08-17)	1,14,15
Α	claims 1-4,10	2-13
X	US 5 281 254 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25)	14
Α	column 3, line 54 -column 4, line 23	1-13,15
X	DE 25 51 717 A (BASF AG) 2 June 1977 (1977-06-02) cited in the application	1,14,15
A	page 6, line 15-20	2-13
A	US 5 480 860 A (DILLON EDWARD THOMAS) 2 January 1996 (1996-01-02) claims 1,4,7; examples 3-6	1-15
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
*Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 October 1999	26/10/1999
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (-31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kanoldt, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

In tional Application No PCT/EP 99/04366

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	16.
alegory '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	US 5 277 885 A (PEYTAVY JEAN-LOUIS ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) claims 14-19	1-15
	EP 0 705 637 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO; MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 10 April 1996 (1996-04-10) claims 1-17	1-15
	US 4 217 238 A (SARTORI GUIDO ET AL) 12 August 1980 (1980-08-12) claims 1-7; example 9	1-15

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 99/04366

		rc rc	1/EP 99/04300	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2804418	A	17-08-1978	US 4100257 AU 512737 AU 3234378 BR 7800854 CA 1089842 FR 2380061 GB 1593420 IT 1092728 JP 1464257 JP 53100180 JP 63013725 NL 7800908	B 23-10-1980 A 19-07-1979 A 28-11-1978 A 18-11-1980 A 08-09-1978 A 15-07-1981 B 12-07-1985 C 28-10-1988 A 01-09-1978 B 28-03-1988
US 5281254	Α	25-01-1994	NONE	
DE 2551717	A	02-06-1977	GB 1560905 JP 1355979 JP 52063171	A 15-07-1981 A 18-05-1977 A 25-11-1980 B 25-03-1983 A 16-03-1978 A 17-06-1977 A 13-02-1980 C 24-12-1986 A 25-05-1977 B 16-05-1986 A,B, 23-05-1977
US 5480860	A	02-01-1996	AU 654966 AU 8431491	T 15-03-1999 B 01-12-1994 A 18-02-1992 A 25-01-1992 D 25-03-1999 A 12-05-1993 T 16-12-1993 B 08-09-1997 A 06-02-1992 A,C 23-06-1990 T 15-08-1995 B 23-01-1992 A 01-08-1990 D 14-09-1995 T 04-04-1996 A 23-01-1991 B 24-01-1994 B 07-07-1997 C 10-06-1997
US 5277885	A	11-01-1994	FR 2631852 FR 2631853 FR 2640157 US 5366709 AT 103201 DE 68914040 DE 68914040	A 01-12-1989 A 15-06-1990 A 22-11-1994 T 15-04-1994 D 28-04-1994

Information on patent family members

Int tional Application No PCT/EP 99/04366

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5277885	Α		EP	0348251 A	27-12-1989
			ES	2054049 T	01-08-1994
			WO	8911327 A	30-11-1989
			JP	2504367 T	13-12-1990
			JP	2925619 B	28-07-1999
			RU	2040956 C	09-08-1995
			US	5348714 A	20-09-1994
			US	5209914 A	11-05-1993
			DD	283777 A	24-10-1994
			NO	932630 A	24-01-1994
EP 0705637	Α	10-04-1996	JP	8103630 A	23-04-1996
			JP	8252430 A	01-10-1996
			JP	8257354 A	08-10-1996
			JP	8257355 A	08-10-1996
			CN	1127156 A	24-07-1996
			EP	0880990 A	02-12-1998
			EP	0879631 A	25-11-1998
			EP	0880991 A	02-12-1998
			NO	953103 A	09-04-1996
			US	5618506 A	08-04-1997
US 4217238	Α	12-08-1980	US	4094957 A	13-06-1978
			AU	51 <b>5</b> 976 B	14-05-1981
			AU	3 <b>09</b> 6777 A	15-11-1979
			BR	7 <b>70</b> 8271 A	15-08-1978
			CA	1098506 A	31-03-1981
			DE	2755569 A	15 <b>-</b> 06-1978
			FR	2374071 A	13-07-1978
			GB	1587874 A	08-04-1981
			ΙT	1088901 B	10-06-1985
			JP	1464254 C	28-10-1988
			JP	53081490 A	18-07-1978
		•	JP	63007813 B	18-02-1988
			MY	4883 A	31-12-1983
			NL	7712558 A	16-06-1978

int tionales Aktenzeichen PCT/EP 99/04366

A. KLASSIFIZ	IERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7	B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	DE 28 04 418 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING	1,14,15
Α	CO) 17. August 1978 (1978-08-17) Ansprüche 1-4,10	2-13
X	US 5 281 254 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25)	14
Α	Spalte 3, Zeile 54 -Spalte 4, Zeile 23	1-13,15
X	DE 25 51 717 A (BASF AG) 2. Juni 1977 (1977-06-02) in der Anmeldung erwähnt	1,14,15
Α	Seite 6, Zeile 15-20	2-13
Α	US 5 480 860 A (DILLON EDWARD THOMAS) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Ansprüche 1,4,7; Beispiele 3-6	1-15
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhalt erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tür einen Fachmann nahellegend ist</li> <li>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  18. Oktober 1999	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/10/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Bevollmächtigter Bediensteter
Fax: (+31-70) 340-3016	Kanoldt, W

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

In Itionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

2.5	PCI/EP	9/04366	
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Α	US 5 277 885 A (PEYTAVY JEAN-LOUIS ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Ansprüche 14-19	1-15	
A	EP 0 705 637 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO; MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 10. April 1996 (1996-04-10) Ansprüche 1-17	1-15	
4	US 4 217 238 A (SARTORI GUIDO ET AL) 12. August 1980 (1980-08-12) Ansprüche 1-7; Beispiel 9	1–15	
		·	
	2010 (Entrestrume use Charles) (1990)		

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlich ,en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int :ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

Im Dooboarbaabaaidii						99/04366
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		hitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 280		A	17-08-1978	US AU BR CA FR GB IT JP JP NL	4100257 A 512737 B 3234378 A 7800854 A 1089842 A 2380061 A 1593420 A 1092728 B 1464257 C 53100180 A 63013725 B 7800908 A	11-07-1978 23-10-1980 19-07-1979 28-11-1978 18-11-1980 08-09-1978 15-07-1981 12-07-1985 28-10-1988 01-09-1978 28-03-1988 16-08-1978
US 528	1254	Α	25-01-1994	KEII	VE	
DE 255	1717	A	02-06-1977	AT AT BE CS ES FR GB JP JP JP NL US	365942 B 854176 A 848483 A 1090098 A 219323 B 453391 A 2332049 A 1560905 A 1355979 C 52063171 A 61019286 B 7612855 A,B, 4336233 A	25-02-1982 15-07-1981 18-05-1977 25-11-1980 25-03-1983 16-03-1978 17-06-1977 13-02-1980 24-12-1986 25-05-1977 16-05-1986 23-05-1977 22-06-1982
US 5480		Α	02-01-1996	US AU AU CA EP JP NO CA AU DE EP NO RU WO	4978512 A 176759 T 654966 B 8431491 A 2087166 A 69130903 D 0540666 A 5509035 T 301053 B 9201481 A 2005946 A,C 126092 T 619375 B 4822190 A 68923793 D 68923793 T 0408700 A 172932 B 300697 B 2080909 C 9007467 A	18-12-1990 15-03-1999 01-12-1994 18-02-1992 25-01-1992 25-03-1999 12-05-1993 16-12-1993 08-09-1997 06-02-1992 23-06-1990 15-08-1995 23-01-1992 01-08-1990 14-09-1995 04-04-1996 23-01-1991 24-01-1994 07-07-1997 10-06-1997 12-07-1990
US 5277	7885	A	11-01-1994	FR FR FR US AT DE DE	2631852 A 2631853 A 2640157 A 5366709 A 103201 T 68914040 D 68914040 T	01-12-1989 01-12-1989 15-06-1990 22-11-1994 15-04-1994 28-04-1994 13-10-1994

Angaben zu Veröffentlich. "en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5277885	Α		EP	0348251 A	27-12-1989
			ES	2054049 T	01-08-1994
			WO	8911327 A	30-11-1989
			JP	2504367 T	13-12-1990
			JP	2925619 B	28-07-1999
			RU	2040956 C	09-08-1995
			US	5348714 A	20-09-1994
			US	5209914 A	11-05-1993
			DD	283777 A	24-10-1994
			NO -	932630 A	24-01-1994
EP 0705637	<u>-</u>	10-04-1996	JP	8103630 A	23-04-1996
			JP	8252430 A	01-10-1996
			JP	8257354 A	08-10-1996
			JP	8257355 A	08-10-1996
•			CN	1127156 A	24-07-1996
			EP	0880990 A	02-12-1998
			EP	0879631 A	25-11-1998
			EP	0880991 A	02-12-1998
			NO	953103 A	09-04-1996
			US	5618506 A	08-04-1997 
US 4217238	Α	12-08-1980	US	4094957 A	13-06-1978
			AU	515976 B	14-05-1981
		•	AU	3096777 A	15-11-1979
			BR	7708271 A	15-08-1978
			CA	1098506 A	31-03-1981
			DE	2755569 A	15-06-1978
			FR	2374071 A	13-07-1978
		•	GB	1587874 A	08-04-1981
			IT	1088901 B	10-06-1985
			JP	1464254 C	28-10-1988
			JP JP	53081490 A 63007813 B	18-07-1978 18-02-1988
			MY	4883 A	31-12-1983
			NL	7712558 A	16-06-1978
			14 L	//12550 M	10 00 1978